

SÉRIE A n° 1273

N° D'ORDRE :

2142

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FAHIR E.

1^{re} THÈSE — FILMS MONOMOLÉCULAIRES SUR L'EAU ET SUR LE MERCURE

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **17 JUL 1930** devant la Commission d'examen

MM. URBAIN	Président.
PERRIN	} Examinateurs.
COTTON	

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1273

N° D'ORDRE :

2142

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FAHIR E.

1^{re} THÈSE — FILMS MONOMOLÉCULAIRES SUR L'EAU ET SUR LE MERCURE

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1930 devant la Commission d'examen

MM. URBAIN		<i>Président.</i>
PERRIN		} <i>Examineurs.</i>
COTTON		

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires

A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . . Chimie générale.
Emile BORREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théories des trans-
formations.

Professeurs

A. COTTON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique.
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . Géologie.
P. PASCAL . . . Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN . . . Théories physiques.
V. AUGER . . . Chimie appliquée.
E. ESCLANGON . . . Astronomie.

E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseign^t P. C. N.).
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique.
C. MAUGUIN . . . Minéralogie
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DREIMS . . . Géologie
A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.)
E. DARMOIS . . . Physique.
G. BRUHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.

L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . . Radioactivité.
M. FRÉCHET . . . Calcul des Probabilités et
Physique mathémat.
M^{me} RAMART-LUCAS . . . Chimie organique.

Secrétaire A. PACAUD.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR JEAN PERRIN

Membre de l'Institut

*Hommage de respect et de profonde
reconnaissance.*

A MES PARENTS

En témoignage d'affection.

FILMS MONOMOLÉCULAIRES

SUR L'EAU ET SUR LE MERCURE

INTRODUCTION

SOMMAIRE

I. Films sur l'eau. — L'acide oléique, l'acide myristique, l'alcool cétylique vérifient l'hypothèse d'une juxtaposition de molécules dressées sur l'eau lors de la saturation d'un film monomoléculaire de ces substances (M. A. MARCELIN). Les longueurs moléculaires ainsi déterminées sont en bonne concordance avec les résultats spectrographiques aux rayons X.

Un corps peut se présenter sous forme de films spontanés « solutions superficielles » ou de films artificiels « vernis » suivant la température. Les vernis se ramènent aux solutions superficielles par élévation de température.

II. Films sur le mercure. — Il a été établi un appareillage permettant l'étude quantitative dans l'azote à l'abri de l'air des films sur la surface du mercure. Les films d'acide oléique formés sur ce support présentent les mêmes caractères que les films sur l'eau et vérifient également l'hypothèse de la juxtaposition moléculaire lors de la saturation ; la pression de saturation est le double environ de celle obtenue sur l'eau (59,5 dynes/cm au lieu de 30,9 dynes/cm).

III. — Le film a pu être assimilé à une nappe de dipôles orientés exécutant des mouvements de translation dans le plan de la surface du support et donnant ainsi naissance à une pression superficielle (MT^{-2}). Ces dipôles exercent entre eux des forces de répulsion auxquelles s'ajoutent les forces d'attraction dues à la déformabilité des molécules (Debye).

1. Les travaux de lord RAYLEIGH (1899), de DEVAUX (1903 à 1913), de A. MARCELIN (1913), de LABROUSTE (1914) et de LANGMUIR (1916) sur l'étalement des couches minces à la surface de l'eau avaient suggéré que l'extension superficielle se poursuivait jusqu'à la formation d'un lit monomoléculaire, formé de molécules polarisées ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Rappelons que déjà en 1908, à propos de ses recherches d'électro-capillarité Gouy avait été conduit à admettre une orientation moléculaire à l'interface de deux liquides. De même, M. Cotton attirait l'attention sur le fait que la pellicule d'huile se trouvant à la surface de l'eau pouvait avoir ses molécules orientées (Voir A. COTTON, *Conf. Soc. de Phys.*, 1913, p. 200).

On admettait que l'abaissement de la tension superficielle de l'eau déterminé par le film s'annulait dès que l'extension en un lit monomoléculaire était réalisée (« extension maxima ») ; par des mesures de l'extension superficielle correspondant à l'annulation apparente de cet abaissement de tension, on déterminait la surface occupée par une quantité formée de matière étalée en une couche monomoléculaire et on en déduisait les valeurs des diamètres des molécules (DEVAUX) ou les longueurs de ces mêmes molécules supposées de forme allongée et dressées sur la surface de l'eau (LANGMUIR).

2. Bien que beaucoup d'auteurs aient négligé de le faire remarquer, les longueurs moléculaires calculées d'après cette hypothèse sont en général de beaucoup inférieures aux dimensions moléculaires obtenues à l'aide de l'analyse spectrale aux rayons X (MÜLLER, SHEARER, BECKER et JANCKE, TRILLAT), et même d'après les mesures d'épaisseur de stratifications moléculaires (J. PERRIN et WELLS).

Il est à remarquer par exemple que l'épaisseur du film d'acide oléique calculée ainsi, était environ de 11 angströms (11 Å), tandis que l'analyse spectrale révèle une longueur de 22 Å (de BROGLIE et FRIEDEL), soit environ le double de l'épaisseur du film formé.

3. Il résulte des travaux de M. A. MARCELIN [1] ⁽¹⁾ sur les films de l'acide oléique (1925) :

a) Que l'extension superficielle se poursuit au-delà de la juxtaposition moléculaire et qu'une pression superficielle se manifeste à la manière d'une pression gazeuse, alors même que les molécules ne sont plus en contact ;

b) Que la pression superficielle, par compression du film, augmente progressivement et atteint bientôt une certaine valeur fixe, caractéristique de la substance étudiée (la pression de saturation), qui correspond à la pression d'équilibre entre le film superficiel et les gouttelettes flottantes.

c) M. A. MARCELIN en conclut :

1° que l'apparition subite d'une pression superficielle (autrement dit l'abaissement brusque de la tension superficielle de l'eau) par compression d'un film primitivement très dilué n'est qu'apparente et qu'elle résulte du manque de précision des méthodes de mesures d'une part, et d'autre part de ce que la répulsion d'ordre statique s'exerçant entre molécules croît en fonction d'une loi complexe faisant intervenir des puissances élevées des distances moléculaires ; d'où il s'ensuit qu'une très faible variation de surface puisse provoquer une augmentation de pression si rapide, à partir d'une pression trop faible pour être mesurée, qu'il y ait apparence de discontinuité ;

2° que le point de saturation ou de passage de l'état film à l'état gouttelettes est le seul point de discontinuité ou point physique que révèle la courbe de compression du film d'acide oléique à partir de l'extrême dilution ;

3° et enfin que c'est à ce « point physique » qu'on a le plus de raisons de faire correspondre la juxtaposition des molécules.

(1) Les chiffres entre crochets [] renvoient à l'index qui se trouve à la fin du mémoire.

Cette nouvelle hypothèse donnait pour l'acide oléique une longueur moléculaire de 25 Å au lieu de 11 Å chiffre précédemment admis et qui, cette fois, était en accord avec les résultats de l'observation aux rayons X (22 Å).

*
*

Il vient immédiatement à l'esprit que l'hypothèse de M. A. MARCELIN est susceptible de généralisation, mais une objection grave surgit du fait que les courbes présentées par divers auteurs et relatives à toutes sortes de corps (ADAM) [2] ne présentent généralement pas le palier de saturation observé dans le cas de l'acide oléique.

M. A. MARCELIN pensa lever cette objection en établissant une distinction entre les corps tels que l'acide oléique qui s'étendent spontanément sur l'eau en formant un film auquel ses propriétés physiques conduisent à assigner le nom de « solutions superficielles », et les corps tels que l'acide palmitique, qui ne s'étendent pas par simple contact avec la surface de l'eau et à partir desquels on ne peut obtenir des films superficiels qu'à la condition d'employer leur dissolution dans un solvant volatil tel que le benzène (méthode des solutions titrées de DEVAUX). M. A. MARCELIN donne à ces films de formation artificielle le nom de « vernis moléculaires » pour accentuer la différence profonde qui distingue les états physiques des deux sortes de films, analogues en apparence : films à formation spontanée, ou « solutions superficielles », films à formation artificielle ou « vernis ».

L'état de « solution superficielle » semblait être l'apanage presque exclusif de l'acide oléique.

*
*

J'ai pu démontrer que l'état de « solution superficielle » est un état général, en ce sens que pour la plupart des vernis superficiels connus, il existe des conditions physiques (température, nature du support) telles que le vernis passe à l'état de « solution superficielle » et présente le palier de saturation.

J'ai reconnu que l'apparition du palier sur les courbes de compression des « vernis » superficiels passés à l'état de « solutions superficielles » est souvent masqué par des phénomènes parasites (dissolution) et j'ai pu déterminer dans divers cas les conditions physiques très étroites dans lesquelles divers corps forment des « solutions superficielles » stables.

La concordance des résultats obtenus pour ces « solutions superficielles » avec les données spectrographiques aux rayons X, m'a permis aussi de vérifier l'hypothèse de la juxtaposition des molécules au début du palier de saturation et j'ai pu enfin caractériser et situer les actions de la température sur les surfaces des films flottants observés par M. LABROUSTE.

*
*

A la suite de ce travail, j'ai abordé l'étude des films sur le mercure. J'ai reconnu sur ce nouveau support l'existence du palier de saturation (les valeurs

de la pression de saturation sont différentes sur le mercure et sur l'eau) et j'ai vérifié que la juxtaposition moléculaire sur le mercure correspond encore au début du palier de saturation.

L'exposé suivant comprend trois parties :

La première partie est consacrée à l'étude des films sur l'eau ;

La deuxième partie se rapporte aux films sur le mercure ;

Enfin, dans la troisième partie, les résultats obtenus sont discutés.

Le présent travail a été effectué de 1927 à 1930 au laboratoire de Chimie-Physique de M. le Professeur Jean PERRIN, (Sorbonne) à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements.

J'adresse tous mes remerciements à M. A. MARCELIN, qui m'a suggéré ces recherches et m'a toujours prodigué ses précieux conseils.

Je remercie de même M. Francis PERRIN qui a bien voulu discuter avec moi certains résultats.

Je remercie enfin M^{me} RAMART-LUCAS pour l'obligeance avec laquelle elle a mis à ma disposition les produits purs de son laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

FILMS SUPERFICIELS SUR L'EAU

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Il existe de nombreux corps organiques qu'on peut étudier à l'état de film sur la surface de l'eau. L'examen de ces corps permet de les classer de la façon suivante :

1. Quelques-uns forment des films spontanés et bien stables (acide oléique, acide myristique, alcool cétylique...).

2. La plupart, qu'ils soient solides ou liquides, donnent un film qui disparaît avec une rapidité plus ou moins grande, soit à cause de leur solubilité (l'acide laurique...), soit à cause de leur solubilité et de leur volatilité (camphre, caprilate de méthyle...).

3. D'autres enfin (acide palmitique, acide stéarique...), ne donnent un film qu'à l'aide de leur dissolution dans un solvant approprié tel que le benzène, le chloroforme, etc., ⁽¹⁾.

Il résulte de ceci :

a) Que si l'on veut étudier un film à la surface de l'eau, il est d'abord nécessaire

⁽¹⁾ Les liquides tels que l'huile de vaseline, qui ne donnent pas de film spontané, peuvent à l'aide de leur dissolution dans un solvant quelconque, s'étaler sous forme d'une nappe formée de fines gouttelettes visibles à la loupe.

de préciser les conditions de stabilité (température, nature du support, et densité superficielle), faute de quoi on tombe dans les erreurs que l'on rencontre dans la plupart des courbes de certains auteurs.

b) Qu'il est nécessaire, dans les conditions ordinaires de température et de pression de séparer, pour la facilité de l'étude, en deux classes bien distinctes les corps qui donnent spontanément un film (films spontanés ou « solutions superficielles ») et ceux qui n'en donnent un qu'à l'aide de leur dissolution benzénique par exemple (verniss moléculaires).

Remarquons que la plupart des corps considérés insolubles au point de vue chimique ne le sont pas au point de vue film superficiel et présentent dans cet état des caractères d'instabilité trop marqués pour être étudiés. Ainsi dans la série des acides saturés l'acide capronique (C_6) est le premier acide considéré comme insoluble, tandis qu'il faudrait remonter à l'acide myristique (C_{14}) pour avoir un corps donnant un film stable. Il y a là peut-être un moyen de détermination de la minime solubilité de ces corps.

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

Appareil pour les films formés sur l'eau. — J'ai utilisé à cet effet, l'appareil décrit par M. A. MARCELIN, pour la mesure des pressions superficielles supérieures à 0,5 dyne/cm [1], fig. (1). Le principe de cet appareil est le suivant :

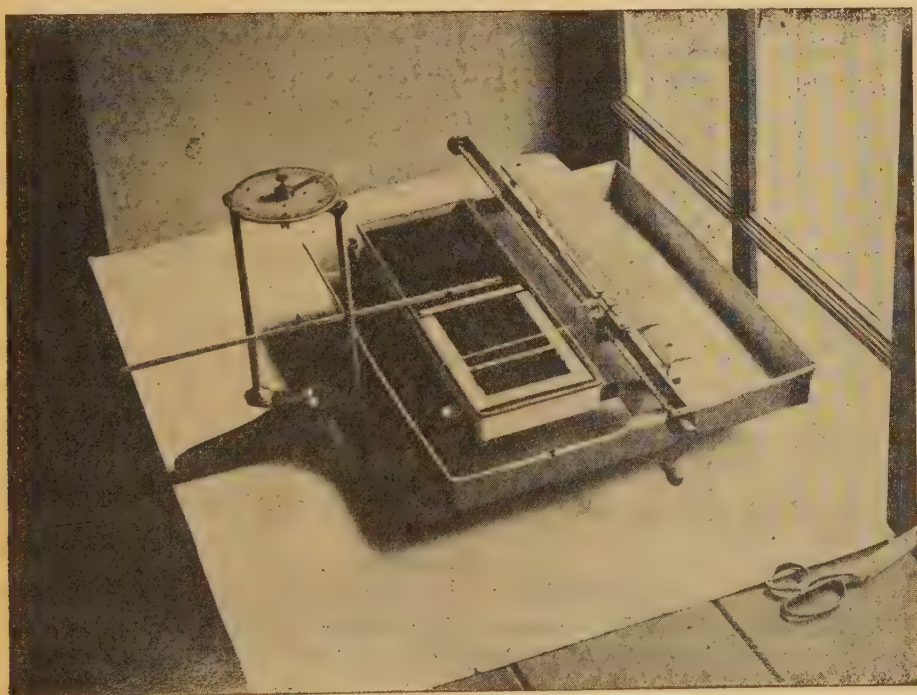


Fig 1.

On mesure les pressions superficielles dans le plan de la surface de l'eau à l'aide d'un fil de torsion en acier tendu verticalement par un ressort. On forme

le film à étudier à l'intérieur d'un corps de pompe rectangulaire en mica paraffiné flottant sur l'eau d'une cuvette. La pression du film s'exerce sur une bandelette-soupape également en mica paraffiné et relié au fil de torsion.

Soit A B C D (fig. 2) le corps de pompe et p la pression par unité de longueur. On a alors :

$$C\alpha = p \int_{l_1}^{l_2} dl = \frac{p}{2} [l_2^2 - l_1^2] = pda$$

a étant la largeur du cadre soit 9,8 cm. dans notre appareil ;

d distance du milieu de la bandelette-soupape à l'axe du fil soit 17 centimètres.

C est la constante de torsion déterminée expérimentalement par la méthode des oscillations et calculée à l'aide de la relation suivante :

$$C = \frac{4\pi^2}{l^2 - l_0^2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)$$

et α l'angle de torsion exprimé en radians.

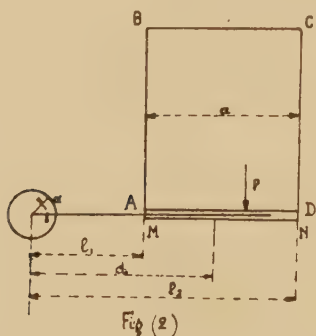


Fig. (2)



(a)

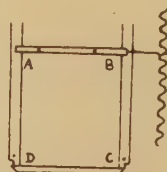


Fig. (3)

(b)

La pression

$$(1) \quad p = \frac{\pi C \alpha_1}{180 ad} = K \alpha_1$$

a les dimensions d'une tension superficielle soit $MT^{-2} \left(\frac{\text{dyne}}{\text{cm}} \right)$. Elle donne donc directement soit la force exercée par unité de longueur sur la bandelette-soupape, soit l'énergie superficielle par unité de surface.

1) J'avais remarqué que la précision de l'appareil était limitée du fait des actions capillaires qui s'exerçaient entre la bandelette-soupape et les extrémités du corps de pompe.

On rend négligeables ces actions capillaires en pratiquant deux saillies de 4 millimètres de largeur aux deux extrémités du cadre (fig. 3 b) et en découpant en pointe les extrémités de la bandelette-soupape. Une saillie moins large n'est plus étanche. Le mica doit avoir la même épaisseur sur le cadre et la bandelette-soupape. De cette manière, on a pu mesurer des forces de l'ordre de 0,2 dyne/cm ;

2) La compression est effectuée à l'aide d'une bandelette intérieure AB munie en A et B de deux surcharges en plomb, afin de prévenir les fuites en ces points. Lorsqu'on effectue des compressions rapides et successives les petites surcharges appuient fortement sur le cadre : le cadre et la bandelette-soupape ne sont plus alors dans le même plan et le film fuit par C et D. Le parallélisme constant des deux parties de l'appareil est assuré de la façon suivante :

On remplace les aiguilles de l'ancien appareil (fig. 1) par des pointes nickelées de 2-3 millimètres de diamètre fixées sur la plaque d'ébonite qui repose au fond de la cuve. Les pointes placées en C et en D (fig. 3 b) sont pourvues de deux vis qui équilibrent l'action antagoniste de deux ressorts en fil d'acier mince ($d = 0,3$ mm.) placés au-dessous du cadre et enroulés autour des deux pointes (fig. 4). Par l'intermédiaire de la vis et du ressort, il est facile de maintenir le cadre au niveau voulu.

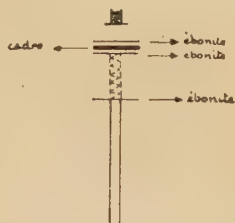


Fig 4

Nettoyage de la surface. — Le nettoyage au papier utilisé jusqu'ici par les expérimentateurs, ne permet pas d'enlever les dernières impuretés. Ceci est surtout important pour la mesure des très faibles pressions [3].

D'autre part lorsqu'on voulait enlever un film déjà étudié, on ouvrait la bandelette-soupape et on souillait ainsi toutes les parties de l'appareil.

On effectue le nettoyage d'une façon plus propre et plus complète en aspirant la majeure partie des impuretés à l'aide d'une pointe effilée reliée à la trompe. tout en envoyant par un angle de l'appareil un jet d'air filtré sur du coton.

Le reste des impuretés est râclé à l'aide du papier de soie, le cadre est fermé et n'est plus ouvert. Les impuretés qui peuvent encore se trouver à l'intérieur du cadre sont enlevées à l'aide de la pointe et la surface extérieure au cadre est toujours essuyée avec le papier avant chaque lecture. La combinaison des deux méthodes permet d'avoir des surfaces excessivement propres.

Distillation du benzène. — Le dissolvant que nous avons employé de préférence, le benzène pur sans thiophène, contient toujours des matières grasses qu'on peut éliminer complètement par une distillation et au besoin par deux distillations consécutives.

Pour éviter l'apport des matières organiques, les bouchons de liège ou de caoutchouc sont remplacés par des bouchons rodés ; le distillat est divisé en quatre portions : la première et la dernière sont jetées ; la seconde sert au nettoyage des pipettes qui sont chaque fois nettoyées et passées légèrement à la flamme après usage ; enfin la troisième portion sert à la préparation des solutions.

CHAPITRE III

FILMS SPONTANÉS (« SOLUTIONS SUPERFICIELLES ») DE L'ACIDE OLÉIQUE

L'acide oléique qui avait été étudié successivement par différents auteurs, présentait à l'état de film certaines particularités sur lesquelles on avait attiré l'attention.

En effet, à propos de la compression des films de cet acide, M. A. MARCELIN fait remarquer qu'il n'est pas indifférent que cette compression soit effectuée rapidement ou lentement. Utilisant par exemple pour la mesure des pressions superficielles un appareil du type dit « anéroïde » on reconnaît :

1° qu'une compression effectuée assez rapidement donne une courbe régulièrement ascendante, présentant un point anguleux puis un palier de saturation (40 dynes/cm. environ) ;

2° qu'une compression effectuée par bonds successifs suivis de temps morts donne une courbe en « dent de scie » dépourvue de palier ; l'élément rectiligne vertical de chaque dent met en évidence une déperdition de pression durant les temps morts ; par exemple la pression tombe de 40 dynes/cm. à 13 dynes/cm. après une dizaine de minutes d'attente : « tout se passe comme si nous nous efforcions de comprimer du gaz carbonique dans un corps de pompe qui ne tiendrait pas la pression ».

Il attribue cette déperdition à une faible solubilité du produit.

Conditions de stabilité. — Pour pouvoir déterminer les conditions de stabilité des films de l'acide oléique en fonction de la température et de la nature du support (neutre ou acide) on peut opérer de la façon suivante :

On forme à une même température, des films de densités superficielles arbitraires mais de plus en plus grande en touchant la surface nettoyée de l'eau distillée ou acidulée ($\text{HCl } \frac{N}{20}$) avec le bout d'un fil de platine portant de l'acide oléique, et l'on mesure les pressions à des intervalles de temps réguliers.

On répète les mêmes opérations à différentes températures. Voici, par exemple, les résultats des mesures effectuées sur l'eau distillée et sur l'eau acidulée avec des films très proches de la saturation :

TABLEAU I

Température	Sur eau distillée (en dynes/cm.)		Sur HCl N/20 (en dynes/cm.)	
	16°	22°	16,5	22°
0 minute	31	32	31	32
2 "	26,4	18,8	26,4	25,4
4 "	20,9	15,2	24,7	22,8
6 "	19,4	14,4	24,0	21,4
8 "	19,4	14	23,3	20,7
10 "	19,4	13,7	23,3	20,7

Dans le tableau II les pressions superficielles primitives sont plus ou moins éloignées de la saturation :

TABLEAU II

Température	Sur eau distillée (en dynes/cm.)				Sur HCl N/20 (en dynes/cm.)			
	16°	16°	22°	22°	16°	16°	22°	22°
0 minute	15,8	7,7	18,9	8,7	19,7	9,6	14,2	3
2 "	12,5	6,5	15,2	6,0	14,9	7,8	10,5	2,3
4 "	12,1	5,7	13,3	5,2	14,6	7,6	9,8	2,2
6 "	12,0	5,7	12,2	4,4	14,2	7,6	9,7	2,2
8 "	12,0	5,7	11,0	3,9	14,2	7,6	9,7	2,2
10 "	12,0	5,7	10,7	3,9	14,2	7,6	9,7	2,2

Ces tableaux montrent :

- 1° que le film est d'autant plus soluble que la densité superficielle est plus grande ;
- 2° que la solubilité est plus grande sur l'eau neutre que sur l'eau acidulée ;
- 3° que la solubilité augmente avec la température.

Tenant compte de ces résultats on peut fixer comme suit les conditions les plus favorables à la détermination précise de la surface d'un film d'acide oléique :

Support HCl N/20 ; température 15-16°C

Mode opératoire. — Les conditions d'expérimentation ainsi fixées, le mode opératoire pour la détermination de la surface exacte occupée par une quantité donnée d'acide oléique à l'état de saturation est le suivant :

On forme à 15° C sur la surface de l'eau nettoyée et talquée à l'aide d'une goutte d'une solution benzénique titrée d'acide oléique, un film exerçant une pression de l'ordre de 1 dyne/cm. environ. Dans ces conditions le film est pratiquement insoluble. Le benzène étant totalement évaporé (3-4 minutes) on comprime en trois bonds successifs, de manière à obtenir approximativement des

pressions de 10, 20, 30 dynes/cm. L'opération complète, mesures comprises est effectuée en trente secondes. On détermine la surface exacte occupée par le film saturé, par tâtonnements et en répétant plusieurs fois les mêmes opérations et en ayant soin de changer chaque fois l'eau de la cuvette et de paraffiner les micas de l'appareil.

On applique alors la relation suivante :

$$(2) \quad l = \frac{m}{ds}$$

où (l) représente l'épaisseur moyenne du film, (m) le poids en grammes de la matière déposée, (d) la densité du corps supposée être la même que celle du corps soumis à l'expérience et (S) la surface en cm^2 occupée par le film saturé. L'épaisseur l de la couche donne la longueur de la molécule dressée sur la surface de l'eau.

Dimensions moléculaires. — Nos expériences faites dans les conditions précitées conduisent à attribuer au film saturé l'épaisseur 23,2 Å [4] et à admettre comme surface occupée à la saturation par chaque molécule la valeur 22,3 Å² ($N = 6,06 \times 10^{23}$). Dans le tableau III, nous avons rassemblé les valeurs données par divers expérimentateurs comme longueur de la molécule de l'acide oléique.

TABLEAU III

l (en Å°)	Auteurs	Méthode de mesure
10	RAYLEIGH	Début de l'abaissement de la tens. sup. de l'eau [5].
11	DEVAUX	Extension maxima [6]
11,2	LANGMUIR	Extension maxima [7]
21-27	Jean PERRIN	Lames de savon [8].
22	WELLS	Lames de savon [9].
22	de BROGLIE FRIEDEL	Diffraction des rayons X [10].
24,1	MÜLLER (1)	Spectrographie aux rayons X [11].
25	A. MARCELIN	Lames minces (saturation) [4].
23,2	FAHIR	Lames minces (saturation) [4]

Les trois premiers auteurs calculent leur valeur en faisant correspondre la juxtaposition des molécules à l'extension dite « maxima ». Ces valeurs sont manifestement trop petites, comparées aux résultats de la spectrographie aux rayons X.

Par contre le nombre de 23,2 Å° basé sur la juxtaposition moléculaire au début du palier est en bonne concordance avec ceux déterminés par différentes méthodes et particulièrement avec les données spectrographiques.

Réseaux d'isothermes. — Les difficultés augmentent lorsqu'on essaie de déterminer la courbe $p = f(s)$ à des températures de plus en plus élevées ; d'une part, la solubilité augmente très vite et nécessite une manipulation rapide, d'autre

(1) L'acide élaïdique, stéréoisomère de l'acide oléique.

part la paraffine du mica se boursoufle et le corps de pompe devient de moins en moins étanche.

La figure 5 représente le réseau d'isothermes de l'acide oléique sur l'eau acidulée aux températures 15°-20°-25° C.

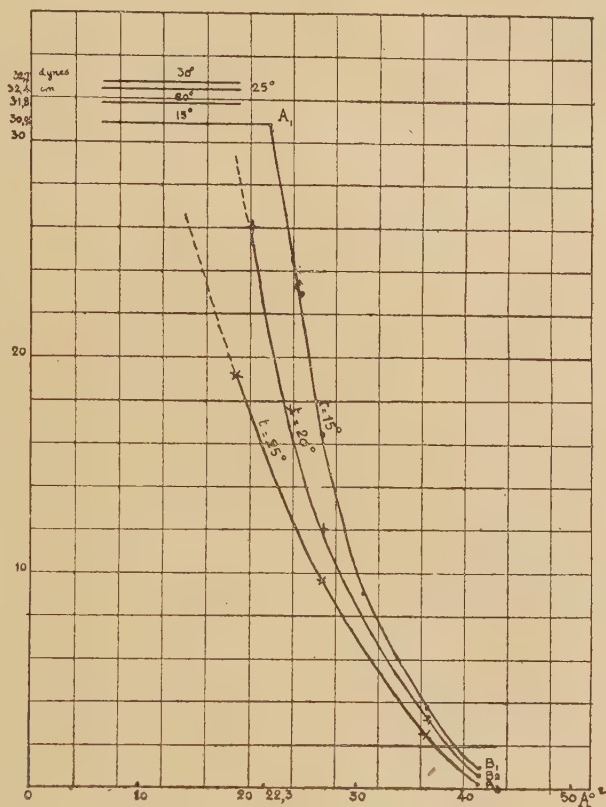


Fig (5)

Chaque isotherme présente un palier suivi d'une courbe rapidement descendante. On a porté en abscisses l'espace occupée par molécule en $\text{\AA}^2$ et en ordonnées les pressions mesurées en dynes/cm. Le point A, correspondant à $s = 22,3 \text{ \AA}^2$ représente la surface occupée par chaque molécule à la saturation.

La courbe $A_1 B_1$ obtenue à 15° C a été utilisée pour la détermination de la longueur de la molécule. Aux points $B_1, B_2, B_3...$ les courbes changent d'aspect et tendent à devenir asymptotiques à l'axe des abscisses.

Représentation de la courbe. — En faisant abstraction du palier, la courbe $A_1 B_1$ peut être représentée par la formule empirique suivante :

$$(3) \quad p = p_e e^{-a(s-s_e)}$$

où (p) et (p_s) correspondent respectivement aux pressions mesurées et à la pression de saturation, (S) est la surface occupée par la goutte, (s) la surface saturée, (a) est une constante égale à 0,0555 de telle façon que la relation (3) prend la forme

$$(3') \quad p = 30,9 e^{-0,0555 (S-s)}$$

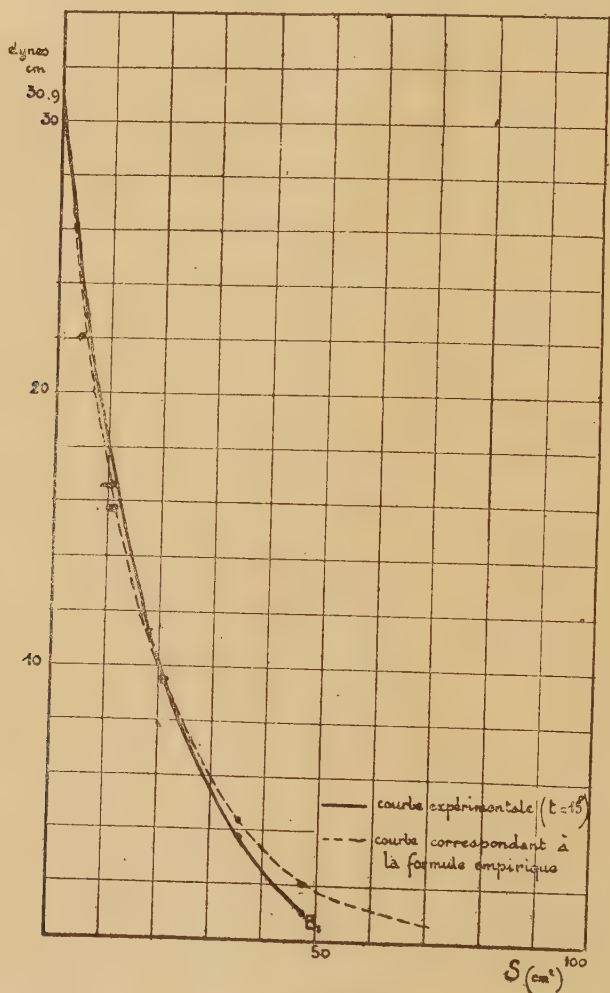


Fig (6)

Le tableau (IV) et la figure 6 indiquent qu'il y a bonne concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

TABLEAU IV

S cm ²	(S - s) cm ²	S ₁ (Ao ²)	P (exp) (dynes/cm.)	$p = p_s e^{-a(S-s)}$ (dynes/cm)
54	0	22,3	30,9	30,9
60	6	24,4	23	22,1
66	12	26,8	16,4	15,9
76	22	30,9	9	9,1
90	36	36,6	3,6	4,2
102	48	41,4	1	2,1

Pour les isothermes déterminées à $t = 20^\circ$ et $t = 25^\circ$ les mesures sont de moins en moins justes. Une partie du film disparaît pendant l'évaporation du benzène et une autre partie lors de la compression. Enfin, l'isotherme à 30° n'a pu être déterminée.

Action de la température sur la pression de saturation. — La pression de saturation est mesurée lorsque le film est en équilibre avec les gouttelettes flottantes. Les résultats de ces mesures sont les suivants :

à 15° p. = 30,9 dynes/cm à 25° p. = 32,4 dynes/cm
à 20° p. = 31,8 » à 30° p. = 32,7 »

Il semble que la pression superficielle de saturation augmente avec la température ; malheureusement l'intervalle de température dans lequel on peut opérer (15° - 30°) est très restreint et l'imprécision des mesures augmente avec la température.

CHAPITRE IV

FILMS DES ACIDES DE LA SÉRIE SATURÉE

Les couches superficielles formées avec les premiers acides de la série y compris l'acide nonylique (C_9) disparaissent rapidement. On remarque, toutefois, que la stabilité des films augmente à mesure qu'on avance dans la série. L'acide caprique (C_{10}) et l'acide laurique (C_{12}) tous deux solides, donnent des films spontanés qui disparaissent rapidement. Ainsi pour un film d'acide laurique la pression initiale qui était de 20 dynes environ, tombait à environ 12-13 dynes après deux ou trois minutes d'attente.

L'acide myristique (C_{14}) est le seul acide de la série qui donne un film spontané et stable à la température ordinaire (19-20°). Enfin les acides palmitique (C_{16}), stéarique (C_{18}) et cérotique (C_{27}) (les seuls examinés) ne s'étalent qu'à l'aide de leur dissolution (verniss moléculaires).

Films de l'acide myristique. — L'étude de cet acide était intéressante à plusieurs points de vue :

D'abord du fait qu'il donnait un film spontané à la température ordinaire on pouvait rechercher s'il présentait les mêmes caractères que les films de l'acide oléique et généraliser les considérations auxquelles avait donné lieu ce dernier ;

Ensuite, on pouvait espérer tirer des conclusions sur la nature des vernis puisqu'une faible variation de température permettait de l'obtenir soit à l'état de film spontané, soit à l'état de vernis.

Propriétés superficielles de l'acide myristique. — L'acide myristique se présente sous forme de solide blanc fondant à 53° 8 C. Une parcelle de cet acide déposée à 19-20° sur l'eau de la cuvette donne un film spontané. La substance cesse de s'étendre spontanément au dessous de 15°.

Le film étudié entre 11° et 20° présente les propriétés suivantes :

Lorsqu'on part de très faibles pressions et qu'on comprime le film, la pression augmente à mesure qu'on diminue la surface et elle ne varie pas d'abord à surface constante, avec le temps. Si l'on continue la compression, on remarque, à un moment donné que la pression monte très brusquement. En diminuant davantage

la surface, sans s'arrêter on obtient finalement la courbe C B A M (fig. 7) qui se rapproche des droites données par divers expérimentateurs (LANGMUIR, ADAM).

Mais si, au contraire, au lieu de continuer la compression à partir du point où une montée brusque s'est manifestée, on abandonne le film à lui-même et on note la pression à des intervalles de temps réguliers, on remarque qu'elle décroît progressivement tendant asymptotiquement vers une pression superficielle fixe égale à 14,2 dynes/cm. indépendante de la pression initiale à laquelle on avait comprimé le film et pratiquement de la température (dans l'intervalle utilisé).

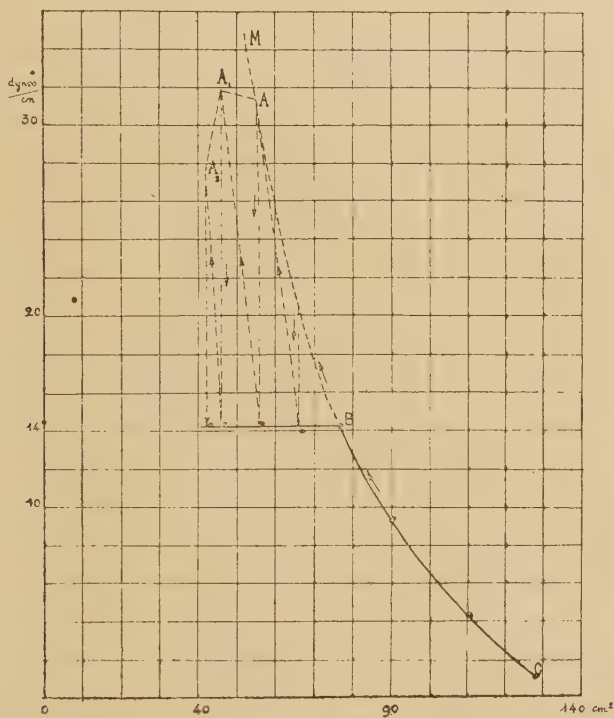


Fig 7. — Courbe qualitative de l'acide myristique.
($t = 19^{\circ} \text{C}$).

La courbe (fig. 7) obtenue à 19°C illustre les considérations précédentes :

Le tableau (V) et la figure 8 montrent que la vitesse de la chute de pression dépend de la température.

TABLEAU V

Température	Pression initiale	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8' dynes c/m.
11°	54,4	42,8	40,4	38,1	37,0	35,3	33,5	33,1	32,5
15°	49,2	40,6	36,0	31,4	—	20,2	15,2	14,4	14,2
20°	31,4	22,6	19,6	17,7	16,2	14,8	14,0	14,0	14,0

Il n'est pas douteux que cette pression de 14,2 dynes/cm. corresponde au palier de saturation de l'acide myristique ; on remarque en effet que l'extension spontanée de l'acide myristique sur l'eau, à 19° donne un film dont la pression superficielle est précisément égale à 14,2 dynes/cm. environ et s'oppose à l'extension spontanée d'une parcelle de la substance.

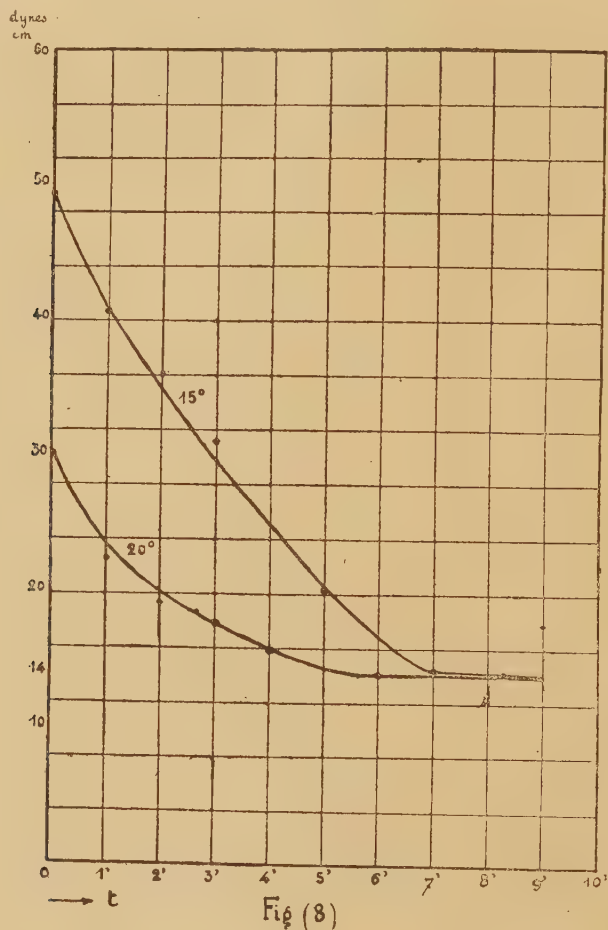


Fig (8)

Le fait que ce palier de saturation n'avait pas été observé tient à ce que la vitesse avec laquelle la pression du film surcomprimé retombe à la valeur qui correspond à l'équilibre stable est lente, au point même de conférer l'apparence de stabilité au film surcomprimé observé à 11°.

L'examen d'un film d'acide myristique considéré sous la pression de saturation de 14,2 dynes/cm. et en l'absence de parcelles révèle au bout d'un certain temps une nouvelle chute de pression, très lente cette fois, dont la vitesse est également fonction de la température (fig. 9). Par sa vitesse le phénomène

est bien distinct du précédent ; c'est une solubilité (très faible) qui intervient probablement ici, comme nous l'avions observé à propos de l'acide oléique.

On lira dans le tableau suivant l'importance de cette chute de pression à diverses températures sur l'eau pure et sur l'eau acidulée (en dynes/cm.).

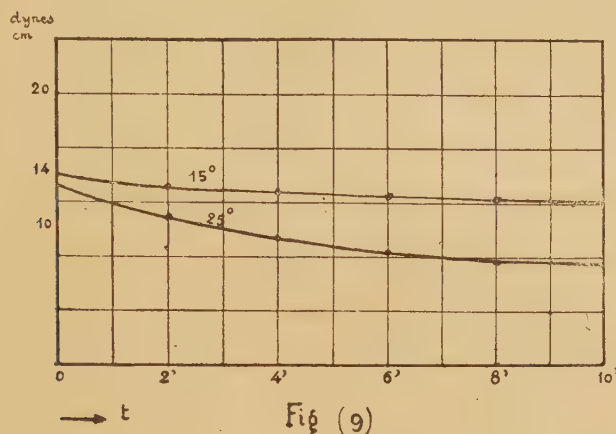


TABLEAU VI

Température	Pression initiale	Eau distillée					Pression initiale	HCl N/20				
		2'	4'	6'	8'	10'		2'	4'	6'	8'	10'
15.....	13	13	13	13	13	13	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
19.....	24	13,3	12,9	12,5	12,3	12,2	13,7	13,7	13,6	13,6	13,5	13,5
25.....	13	10,7	9,5	8,1	7,9	7,9	13,9	12,5	12,0	11,9	11,0	11,7
28.....	13,2	11,1	9,6	8,5	7,7	7,5	—	—	—	—	—	—

Il ressort de ces observations : 1° que le film ne se met pas aisément en équilibre superficiel en dessous de 20° (Tableau V).

2° que le film est moins soluble sur l'eau acidulée (HCl N/20) que sur l'eau distillée (tableau VI).

3° que sur l'eau acidulée la solubilité du film commence à se manifester à partir de 19°.

Les conditions dans lesquelles doit être déterminée l'épaisseur du film d'acide myristique saturé sont donc les suivantes : température 19° à 21° ; support HCIN/20.

Détermination de l'isotherme de l'acide myristique. — On forme dans ces conditions, à l'aide d'une solution benzénique titrée, un film de pression initiale

égale à 0,5 dynes/cm. environ. La compression peut-être faite beaucoup plus lentement que dans le cas de l'acide oléique, la solubilité du film à 19° étant complètement négligeable. Les chutes de pression se manifestent au voisinage de la saturation. En ces points on s'arrête jusqu'à pression constante. L'isotherme à 19° représentée dans la figure 10 a été déterminée de cette façon. L'abscisse du point F. indique la surface occupée par une molécule dans le film saturé.

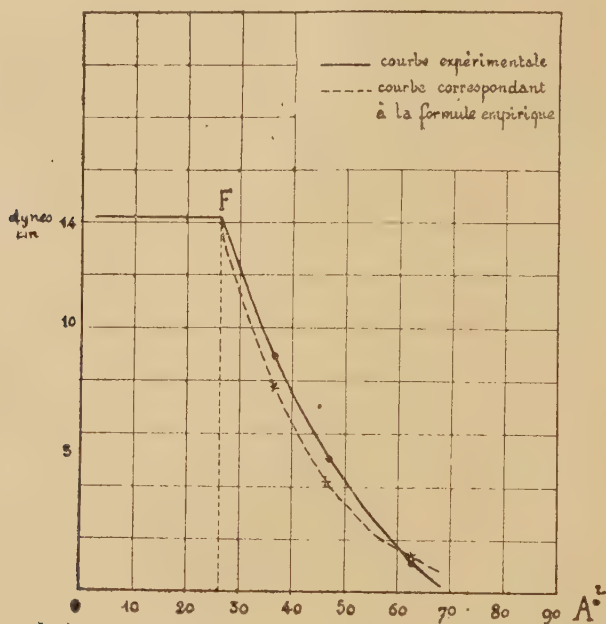


Fig. (10)

Pour la détermination de la surface de saturation on peut remplacer cette méthode qui est assez longue par une autre qui est plus rapide et aussi juste.

Lorsqu'on place une goutte d'une solution benzénique d'acide myristique au milieu de la surface de l'eau, nettoyée mais non talquée, on remarque que pour une surface trop grande la goutte disparaît sans laisser de traces et que pour une surface trop petite l'excédent de matière reste sur le film saturé sous forme d'une croûte blanche, de grandeur variant avec la surface offerte mais toujours bien visible à l'œil nu. On peut donc, par tâtonnement, parvenir à déterminer une surface telle qu'une petite diminution fasse apparaître une croûte de la grosseur d'une tête d'aiguille et qu'une augmentation la fasse disparaître. Cette surface correspond à la surface de saturation.

La longueur de la molécule de l'acide myristique déterminée par l'une ou l'autre méthode est de 16,3 $\text{\AA}$ [12]. La surface occupée par chaque molécule est

de 26,5 Å². Voici les valeurs déterminées par divers expérimentateurs à l'aide de la spectrographie aux rayons X.

$$\frac{32,2}{2} = 16,1 \quad \text{Å}^2 \text{ (BECKER et JANCKE) [13]}$$

$$\frac{31,4}{2} = 15,7 \quad \text{Å}^2 \text{ (MÜLLER) [11]}$$

$$\frac{31,4}{2} = 15,55 \quad \text{Å}^2 \text{ (TRILLAT) [14]}$$

L'épaisseur du film saturé d'acide myristique est donc égale à la demi-épaisseur du gradin (qui comporte deux assises moléculaires) élémentaire de l'acide solide mesurée par la méthode de la spectrographie aux rayons X.

Représentation de la courbe. — De même que dans le cas de l'acide oléique, l'isotherme de l'acide myristique peut-être représentée par une formule empirique analogue :

$$(4) \quad p = p_s e^{-(a + bs_1)s_1}$$

où $p_s = 14,2$ dynes/cm. et $a = 0,03$ et $b = 0,0001$

et $s_1 = S - s$; S étant la surface occupée par la goutte, et s la surface saturée. Sur la figure 10 on a porté en abscisses les surfaces occupées en Å² par une goutte d'une solution benzénique titrée d'acide myristique sous diverses pressions. La courbe en pointillé correspond à la relation (4).

Le tableau VII montre que la concordance est suffisante entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, quoiqu'elle ne soit pas aussi bonne que dans le cas de l'acide oléique.

TABLEAU VII

S cm ²	$s_1 = S - s$	$S_1(\text{Å}^2)$	P (exp) dynes/cm.	$p = p_s e^{-(a + bs_1)s_1}$
45	0	26,5	14,2	14,2
63	18	37,1	9,0	7,9
80	35	46,8	5,1	4,3
107	62	62,3	1,1	1,53
118	73	68,4	0,25	0,96

Films de l'alcool cétylique. — C'est un alcool de la série saturée en C₁₆ ; il est solide et s'étend spontanément sur l'eau à la température ordinaire (19°). Sa solution superficielle présente un palier de saturation pour la pression de 19,5 dynes/cm, mais lorsqu'on la comprime au delà du point de saturation, la

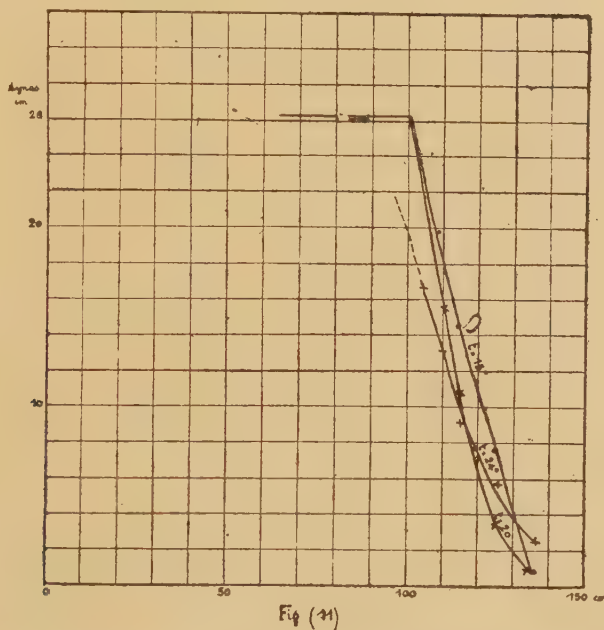
pression dépasse la valeur limite et il est nécessaire d'attendre quelques minutes pour que l'équilibre s'établisse. La solubilité du film est pratiquement nulle sur $\text{HClN}/20$ à la température considérée.

On trouve pour la longueur des molécules formant la solution superficielle saturée $l = 23,5 \text{ \AA}$. La surface occupée par chaque molécule est de $20,6 \text{ \AA}^2$. La spectroscopie par les rayons X donne $56,1 \text{ \AA}$ pour un gradin élémentaire de deux molécules (MÜLLER) [11], soit $23 \text{ \AA}$ pour la longueur d'une molécule.

CHAPITRE V

VERNIS MOLÉCULAIRES DE QUELQUES CORPS

Les vernis, films de formation artificielle ne sont certainement pas homogènes et comportent probablement des agrégats moléculaires répartis sur toute la surface. On a vu dans le chapitre précédent à propos des vernis de l'acide myristique à 15° que ces derniers présentent comme les films spontanés un palier correspondant à la pression de saturation.



Cependant l'expérience montre que l'épaisseur moyenne du vernis saturé est toujours supérieure de 40-50 % à celle qu'il aurait été si la couche était monomoléculaire. Ainsi dans le cas de l'acide palmitique à 15° et 20° C, cette épaisseur est de 25-26 Å avec une surface moléculaire de $20,5 \text{ Å}^2$, au lieu de 17,8 Å valeur donnée par les mesures spectrographiques.

La figure 11 montre les courbes relatives aux films de l'acide palmitique étudiés à 15°, 20° et 25° C. L'isotherme obtenu à 15° est presque une droite. A 22° la solubilité commence déjà à se manifester.

Action de la température sur les vernis. — Si l'on élève la température, les agrégats se résolvent et provoquent, sous pression superficielle constante, une augmentation de la surface. Nous pensons que c'est en cette désagrégation que consiste la réextension observée par M. LABROUSTE [15].

Partant d'un vernis moléculaire on peut en deux opérations : extension du vernis par élévation de température puis compression jusqu'à saturation du film obtenu, former un film dont l'épaisseur serait précisément égale à la longueur des molécules. On peut donc énoncer la règle suivante [16] :

Si l'on désigne par V le volume d'une certaine quantité de matière qui, à l'état de vernis superficiel en extension dite « maxima » sur l'eau, occupe la surface S , la longueur l des molécules considérées est égale au quotient du volume V par la surface de ce vernis passé à l'état de solution superficielle saturée :

$$(5) \quad l = \frac{V}{S \cdot E/C}$$

où E désigne le coefficient d'extension du vernis passant à l'état de solution superficielle en extension maxima et C le coefficient de réduction de surface nécessaire pour comprimer cette solution superficielle jusqu'à la saturation.

E est égal au rapport $\frac{S'}{S}$ de la surface occupée par le film à haute température mais sous une faible pression (1 dyne/cm.) à la surface occupée à basse température sous la même pression.

De même C est le rapport $\frac{S'}{S''}$ de la surface occupée à haute température sous faible pression à la surface S'' occupée à la même température, sous la pression de saturation.

Interprétée de cette façon la relation (5) devient finalement :

$$(5') \quad l = \frac{m}{dS''}$$

qui est justement la relation ordinaire (2) employée pour les films spontanés.

La relation (5) indique le processus à la suite duquel on calcule la longueur de la molécule du vernis ramené à l'état de film spontané, mais malheureusement elle n'est pas pratique.

En effet, le calcul de E/C exige la détermination de S , S' , S'' . Dans la méthode ordinaire par contre, il suffit de mesurer la surface de saturation S'' à haute température en partant d'un film formé à la même température mais sous faible pression (1 dyne/cm.).

Voici les expériences effectuées sur l'acide palmitique et l'acide stéarique [17] :

1) *Acide palmitique*. — Cet acide en C_{16} de la série saturée se présente à l'état solide ; il ne s'étend pas spontanément sur l'eau, mais partant d'une solution benzénique au titre de 0,55 gr. par litre, par exemple, on peut faire un vernis moléculaire qui pour un volume $v = 10,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ de matière déposée occupe une surface $S = 79 \text{ cm}^2$ à la température de 13° sous la pression superficielle de 1 dyne/cm. Par élévation de température, la réextension du vernis se produit entre 20° et 35° . Le coefficient de réextension est $E = 1,76$. Le film est soluble à partir de 22° . A la température de 35° , on constate en présence d'un excès de matière que la pression de saturation est $p = 26,3$ dynes/cm. La solution superficielle à partir de l'état d'extension dite « maxima » peut être comprimée jusqu'à saturation. Le coefficient de réduction de surface est $C = 2,46$. Cette réduction à 35° doit être effectuée rapidement pour ne pas laisser le temps à la solubilité d'intervenir.

Appliquant la relation (5) on trouve $l = 17,8 \text{ Å}$.

La spectroscopie aux rayons X donne pour la longueur du gradin élémentaire formé de deux molécules opposées $35,6 \text{ Å}$ soit $17,8 \text{ Å}$ pour la longueur d'une molécule (MULLER) [11].

2) *Acide stéarique*. — Cet acide en C_{18} de la série saturée se présente à l'état solide et ne s'étend pas spontanément sur l'eau à la température ordinaire. Le vernis superficiel qu'on obtient à $t = 13^\circ$ à partir d'une solution à 0,49 gr. par litre, par exemple, occupe pour un volume $V = 9,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ une surface $S = 62 \text{ cm}^2$ sous la pression de 1 dyne/cm. La réextension du vernis s'effectue entre 20° et 45° . Le coefficient de réextension est $E = 1,47$. A la température de 36° , la pression de saturation est de $p = 19$ dynes/cm. Le coefficient de réduction est $C = 1,94$. La relation $l = \frac{V}{S \times E/C}$ donne $l = 19,4 \text{ Å}$. La spectroscopie par rayons X fournit la valeur $l = 19,8 \text{ Å}$ pour la longueur d'une molécule (MÜLLER).

Nous avons rassemblé dans le tableau VIII les données relatives à ces deux acides :

TABLEAU VIII

	m grs	S (cm^2)	S' (cm^2)	S'' (cm^2)	E	C	E/C	$l(\text{Å})$	$s(\text{Å}^2)$
Acide palmitique	$8,59 \cdot 10^{-6}$	79 (13°)	140 (35°)	56,8	1,76	2,46	0,71	17,8	28,0
» stéarique	7,65 —	62 (13°)	91 (36°)	45,8	1,47	1,94	0,75	19,4	28,2

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de E/C semblent être les mêmes pour les deux acides étudiés. Si, en réalité, les vernis des termes d'une série homologue avaient le même E/C , déterminé pour des températures où le corps est franchement vernis et franchement « solution superficielle » la relation [5] acquerrait alors une valeur pratique. Il suffit, en effet, dans ce cas de déterminer S , ce qui est beaucoup plus facile que de déterminer S'' .

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

FILMS SUPERFICIELS SUR LE MERCURE

Si le nombre des corps réputés insolubles, dont on puisse étudier les films sur l'eau, dans les conditions ordinaires est très restreint, cela tient à ce que l'eau dissout même ces composés en quantités minimales. Cette solubilité est insignifiante au point de vue chimique, mais elle acquiert de l'importance quand il s'agit de films superficiels, puisqu'en ce cas, la solubilité consiste dans la disparition au sein de l'eau d'une proportion notable de la matière mise sur la surface ; ce qui influe beaucoup sur les résultats quantitatifs, puisque la matière adsorbée n'est que de l'ordre de 10^{-7} grammes par unité de surface (voir tableau IX).

Cette solubilité diminuant beaucoup avec la température on penserait à étudier les films à des températures relativement basses : c'est ce que nous avons fait pour quelques-uns des corps examinés et c'est ce qu'on pourrait aussi pour d'autres. On penserait de même à étudier les vernis à des températures plus ou moins élevées. Mais alors des difficultés d'ordre technique surgissent : la paraffine commence à se ramollir, l'eau pénètre facilement le mica, et l'appareil n'est plus étanche. A ces perturbations viennent s'ajouter les courants de convection qui prennent naissance au sein de l'eau et faussent complètement les résultats.

Il était donc intéressant, sinon nécessaire, pour l'extension de l'étude, de chercher un autre support pour lequel ces inconvénients n'existeraient pas. Le mercure, effectivement, joint à l'avantage de ne pas dissoudre les corps générateurs de films les avantages suivants :

- 1) Il possède une énergie superficielle plus grande que l'eau ; ce qui permet d'étudier un plus grand nombre de substances ;
- 2) Il peut être obtenu à l'état très pur ;

3) Comme il est un métal, on peut espérer tirer des indications importantes sur le graissage des machines ⁽¹⁾.

Mais l'intérêt scientifique de la question résidait dans l'étude comparative d'un même corps à l'état de film sur l'eau et sur le mercure ; ce qui aurait eu pour conséquence de rendre manifeste l'action du support sur l'étalement des films.

Le mercure considéré comme support. — A côté des avantages que nous venons d'énumérer, le mercure possède le grand inconvénient d'être spontanément oxydable. Lorsqu'on souffle sur du mercure fraîchement distillé et fraîchement décanté, on parvient à dégager une petite partie de la surface (rendue visible à l'aide du tale). Mais peu à peu l'oxydation gagne la surface entière et sur la croûte formée, que le souffle ne peut plus repousser, les corps ne s'évalent point.

M. DEVAUX avait remarqué [19] que si on enlève la croûte en raclant la surface à l'aide d'une lame de verre, le mercure sous-jacent était aussi propre qu'au début. Sur cette surface propre de nombreux corps s'évalent : les huiles, les solutions de savon, de gomme d'albumine et même la plupart des sels organiques et inorganiques.

Mais alors surgit une autre difficulté : le mercure en contact avec les parois de la cuvette qui le contient, forme des concavités où va s'accumuler la majeure partie des impuretés raclées. La lame de verre, une fois enlevée, ces impuretés s'étendent à nouveau et souillent la surface nettoyée.

M. DEVAUX avait d'abord eu l'idée de couler de la paraffine le long de ces rigoles. L'effet avait été assez satisfaisant. Ensuite, perfectionnant sa méthode, il recouvrait ces rigoles à l'aide des bandes de cellophane mince qui collait très bien sur le mercure. Les espaces nuisibles ainsi supprimés, un ou deux raclages permettaient d'avoir une surface d'une propreté assez bonne. Ces expériences démontrent bien que certains corps peuvent aussi s'évaler sur la surface du mercure, mais elles ne se prêtent point à des mesures quantitatives. L'oxydation d'une surface de mercure propre exposée à l'air est instantanée : la croûte invisible qui se forme pendant les premières secondes suffisent pour rendre (comme on le verra plus loin) totalement impossible toute mesure précise. On ne peut pas étudier les films sur le mercure à l'air libre.

Il était donc de première nécessité de travailler dans une atmosphère telle que l'oxydation de la surface fut définitivement supprimée.

En prenant pour base la technique de M. DEVAUX que je viens de développer et en m'inspirant de la méthode employée par M. A. MARCELIN pour la mesure des pressions superficielles à la surface de l'eau, j'ai pu établir un appareillage permettant l'étude quantitative des films sur le mercure à l'abri de l'air [20].

⁽¹⁾ Il découle des expériences de HARDY [18] sur la lubrification que les matières grasses employées pour le graissage des parties métalliques s'orientent sous l'attraction de ces métaux et sous la pression exercée. Les couches ainsi stratifiées facilitent le mouvement. Voir aussi BRAGG, *Nature*, 21 février 1925 et Paul WOOG, *Contribution à l'étude du graissage* (Delagrave).

Appareillage. — L'appareil qui est représenté dans la figure 12 comprend deux parties essentielles : la première est employée à la distillation du mercure, la seconde comprend l'appareil proprement dit où l'on effectue les mesures.

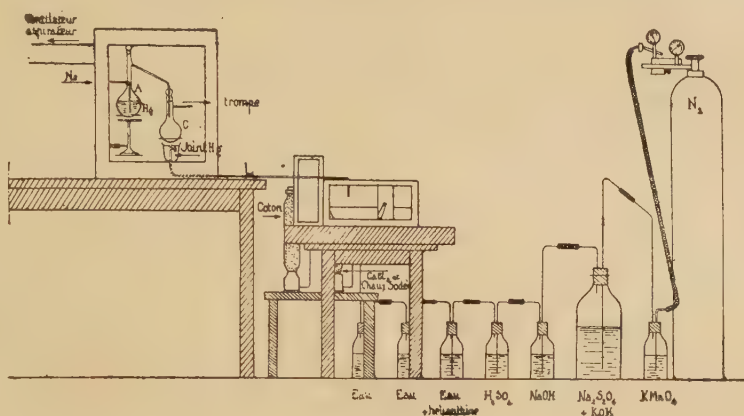


Fig. 12.

A) *Appareil distillatoire.* — Il se compose de deux ballons A et C en pyrex. Le ballon A, à long col, posé presque verticalement, contient le mercure à distiller. Un tube capillaire épais, soudé au col débouche dans le fond du ballon et communique avec un tube d'azote.

Le ballon C est remplacé au début de la distillation par un ballon de distillation B (non représenté dans la figure) également en pyrex qui sert à recueillir le premier distillat. On fait passer un long courant d'azote et on distille sous une pression de 10 millimètres environ. On remplace B par C et on continue la distillation après avoir chassé l'air, de manière à ce que le mercure (9-10 kilogrammes nécessaires, passe en 30 heures environ ⁽¹⁾)

Les métaux légers ayant été éliminés par écoulement dans l'acide azotique dilué ou ayant passé dans B, le mercure recueilli en C doit être exempt de matières étrangères. Pour plus de sûreté, on soutire le mercure à l'aide d'un robinet (non graissé, ni graphité) soudé au fond de C. L'extrémité rodée de ce robinet pénètre dans un joint de mercure et communique directement avec le tube L. Ce tube amène le mercure dans la cuvette dont la cage a été préalablement remplie d'azote.

De cette façon, le mercure du ballon A, distille et arrive dans l'appareil à mercure, étant continuellement en contact avec l'azote.

L'appareil distillatoire est placé à l'intérieur d'une cage. Celle-ci est reliée par l'intermédiaire de tuyaux (8 centimètres de diamètre) à un ventilateur-aspirateur qui rejette à l'extérieur les vapeurs de mercure ⁽²⁾.

(1) Pendant la distillation, on fait passer un courant discontinu d'azote ; le passage du gaz provoquant des giclements.

(2) Le ventilateur-aspirateur est indispensable.

Appareil de mesure. — La partie principale de cet appareil est constituée par la cuvette. Le fond de celle-ci est constitué par une plaque de pyrex (fig. 13 et 14), de 44×17 centimètres ; les bords consistent en quatre bandes de verre

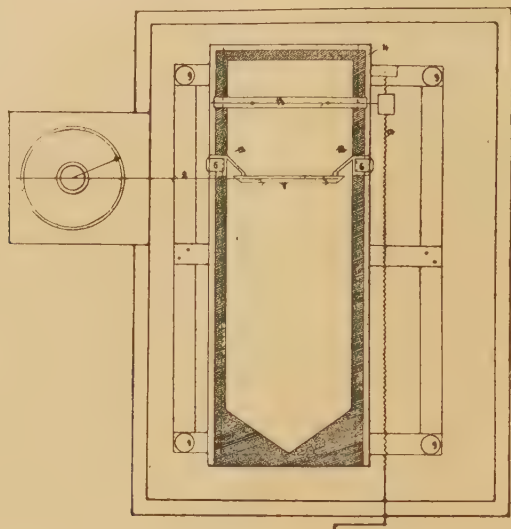


Fig. 13.

de 1 centimètre de largeur, de 4 millimètres de hauteur, posées à plat sur la plaque de pyrex ; les quatre bandes délimitent une cuve rectangulaire de 42×15 de

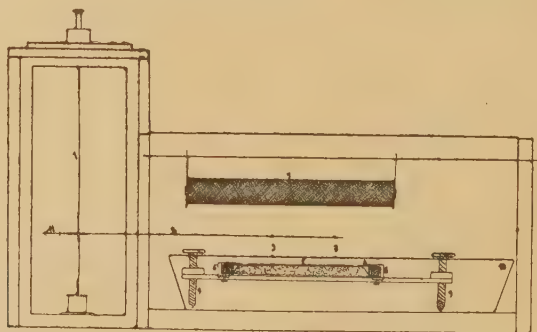


Fig. 14.

surface intérieure. Le contact étroit des bandes de verre avec la plaque qui les supporte est assuré par de petits étaux (6) ce qui évite tout collage ⁽¹⁾.

La cuve est remplie de mercure de telle façon que la surface libre du liquide se trouve dans le même plan horizontal que la face supérieure des bandes de verre ;

⁽¹⁾ L'emploi, pour le collage, de matières organiques et inorganiques est impossible pour des raisons évidentes.

de cette manière, un cadre (4) plat délimitant intérieurement un rectangle de dimensions légèrement inférieures à celles de la cuve peut reposer à plat, à la fois sur le mercure et sur les lames de verre, et de la sorte, formant un pont par-dessus le ménisque du mercure au contact des bords de la cuve, délimite sur le mercure une surface dépourvue de ménisque.

Le cadre est immobilisé par les mêmes petits étaux (6) qui assujettissent les bandes de verre contre la plaque de pyrex ; [dans la figure on a représenté deux de ces petits étaux, en réalité ils sont au nombre de huit] ; il est découpé dans la cellophane mince, matière qui adhère parfaitement au mercure, et il est coupé transversalement par une bandelette formant soupape (5), solidaire du fil de torsion vertical (1), découpé dans de la cellophane plus épaisse et s'appuyant sur deux petits épaulements de mica (12) ⁽¹⁾. La soupape divise la partie rectangulaire en deux parties, l'une qui forme corps de pompe où l'on déposera la solution superficielle à étudier, l'autre où l'on réalisera le vide superficiel aussi parfaitement que possible. Les deux surfaces sont essuyées d'un seul coup lorsque la soupape, est soulevée au dessus de la surface, par raclage à l'aide de lames de cellophane préalablement lavées dans du benzène distillé. Ces lames sont ensuite récupérées par essuyage au coton et un second lavage.

On facilite l'essuyage en pratiquant sur le côté du cadre opposé au corps de pompe une entaille en forme de V dans laquelle on rassemble les impuretés raclées. Le corps de pompe comporte un piston (13), bande de cellophane mince (2 centimètres de largeur), dont la translation est commandée par vis et écrou (14).

La cuve à mercure est portée par un support à vis calantes (9) qui repose sur le fond d'une cuve à photographie en porcelaine (10).

Tout l'appareil est placé dans une cage vitrée où circule un courant d'azote ⁽²⁾. La cage est pourvue de trois panneaux à charnières ⁽³⁾, elle est flanquée d'une tourelle contenant un fil de torsion (1). Le tamis à talc (8), la translation de la bandelette piston, la torsion du fil de suspension sont commandés de l'extérieur.

Mode opératoire. — Tout l'appareillage est abandonné pendant 48 heures dans le mélange chromique, lavé, puis séché et remis en place ⁽⁴⁾. La circu-

⁽¹⁾ Les deux petits étaux (6) indiqués dans la figure retiennent en même temps le bord de la cuve, le cadre de cellophane et les deux épaulements de mica. Ces derniers ont la forme spéciale qu'on voit dans la figure : le cou est mince et long pour qu'ils puissent adhérer parfaitement contre la surface du mercure : sans quoi le film passe par dessous. Ils présentent à leur extrémité un prolongement rectangulaire : ce qui supprime pratiquement les actions capillaires. Les vis de tous les étaux se trouvent en dessous, celle du (6) à droite seulement au-dessus, afin de permettre le réglage des deux épaulements (6) par rapport à la bandelette-soupape.

⁽²⁾ L'azote est purifié par passages successifs dans une solution concentrée de permanganate de potasse, une solution d'hydrosulfite de sodium (pour 1 % d'oxygène) (50 grammes hydrosulfite, 50 cm³ KOH 40 %, 250 cm³ eau), de lessive de soude, d'acide sulfurique (1/2 acide + 1/2 eau) puis 3 flacons d'eau colorés au méthylorange, du chlorure de calcium, de la chaux sodée et du coton. Le tube à coton est pourvu d'un tube en T reliant l'azote à l'appareil distillatoire soit à la cage de l'appareil de mesure.

⁽³⁾ Les joints de la cage sont obturée à la plastiline.

⁽⁴⁾ On place à l'intérieur de la cage deux capsules contenant du chlorure de calcium.

lation du courant d'azote étant rétablie, la cuve est remplie avec du mercure provenant directement de l'appareil à distillation.

Quoique le couvercle de la cage ne soit ouvert que durant le court instant nécessaire pour essuyer la surface et déposer la goutte, il est impossible dans ces conditions d'éliminer complètement l'oxydation de la surface.

Cependant, nous avons pu arriver aux résultats suivants :

1. Le film de l'acide oléique sur le mercure se comporte comme le film de cette même substance sur l'eau et donne lieu au phénomène de saturation. La courbe de détente, à partir d'un film très saturé, comporte un palier suivi d'une courbe descendante.

2. La pression superficielle correspondant au palier de saturation est égale à 59,5 dynes/cm. (soit environ le double de la pression de saturation sur l'eau).

3. L'épaisseur du film saturé est égale à 24 Å°; elle était de 23,2 Å° sur l'eau.

4. La courbe de détente n'avait pu être étudiée que jusqu'à 35 dynes/cm. environ. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus sur l'eau et confirment l'hypothèse de la juxtaposition moléculaire au point de saturation.

Les perfectionnements apportés à l'appareil, dans la suite, ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche saturée avec plus de précision et de tracer, avec une exactitude plus grande l'isotherme de l'acide oléique sur le mercure.

Perfectionnements apportés. — Pour éviter complètement l'ouverture de la cage et effectuer toutes les manipulations du dehors, nous avons fait subir

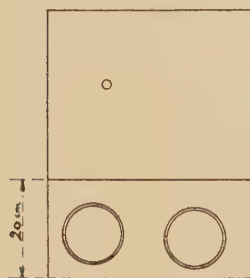


Fig. 15.

au couvercle de l'appareil les transformations suivantes (fig. 15).

Sur une longueur de 20 centimètres la vitre est coupée et enlevée et remplacée par du bois contreplaqué dans lequel on a pratiqué deux trous de 10 centimètres de diamètre.

A ces ouvertures est fixée, à l'aide de deux rondelles en bois vissées, une paire de gants en caoutchouc relativement léger, du plus grand modèle et pendant librement à l'intérieur de la cage. Juste au-dessus du corps de pompe est pratiqué un trou de 8 millimètres de diamètre par où on passera la goutte à l'aide d'une pipette de petit calibre. Les feuilles de cellophane sont placées dans un coin de la cage, à portée de la main.

La surface du mercure, couverte de feuilles de cellophane peut rester longtemps inoxydé. Le courant d'azote doit être continu même après les expériences.

Résultats. — Grâce à ces perfectionnements il a été possible de tracer jusqu'à environ 15 dynes cm., l'isotherme de l'acide oléique (fig. 16). La pente de la courbe étant plus douce que dans le cas de l'eau, la longueur de l'appareil ne permet pas de descendre jusqu'aux faibles pressions.

La longueur de la molécule a été trouvée cette fois égale à 23,2 Å°. La surface moléculaire à la saturation est de 22,3 Å°².

Nous avons rassemblé dans le tableau (IX) les résultats obtenus sur l'eau et sur le mercure.

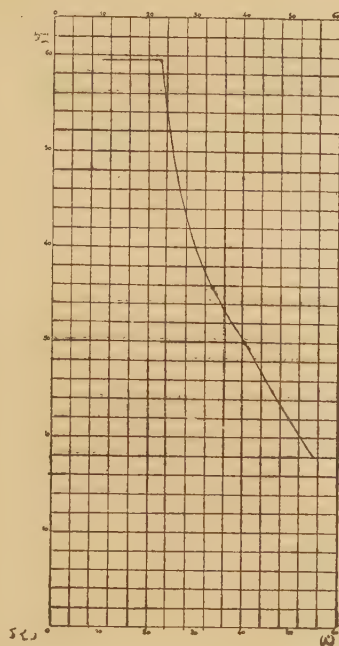


Fig. 16.

TABEAU IX

Substances	Pr. de saturation sur HCl N/20 (dynes/cm.)	Pr. de saturation sur mercure (dynes-cm.)	$l(A^0)$ eau	$l(A^0)$ Hg	$S(A^0)$ eau	$S(A^0)$ Hg	l Rayons X (A^0)	Masse en Gr. adsorbée par cm^2 sur l'eau	Masse en Gr. adsorbée par cm^2 sur Hg
Acide oléique	30,9 (150)	59,5	23	23,2	22,3	22,3	22 (De BROGLIE et FRIEDEL)	2.082×10^{-7}	2.085×10^{-7}
Acide laurique...	21,7 (200)	—	—	—	—	—	13,8 (MÜLLER)	—	—
Acide myristique.	14,2 (190)	25	16,3	—	26,5	—	16,1 (BECKER J.)	$1,4 \times 10^{-7}$	—
Acide palmitique.	26,3 (350)	—	17,8*	—	28,0*	—	17,8 (MÜLLER)	$1,5 \times 10^{-7}$	—
Acide stéarique..	27,8 (350)	—	19,4*	—	28,2*	—	19,8 (MÜLLER)	$1,67 \times 10^{-7}$	—
Alcool cétylique..	19,5 (200)	—	23,5	—	20,6	—	23 (MÜLLER)	$2,0 \times 10^{-7}$	—
Trioléine	13,6 (240)	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzoate de ben- zyle	3,9 (190)	—	—	—	—	—	—	—	—

Les chiffres marqués d'une astérisque ont été calculés à partir de la formule (5).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les résultats auxquels conduit l'expérience et que nous avons développés dans les précédents chapitres permettent de considérer les films superficiels comme une nappe de molécules dressées perpendiculairement à la surface du support et dont la distance les unes par rapport aux autres peut varier depuis une valeur théoriquement infinie jusqu'à une valeur limite bien déterminée correspondant au film saturé. Ces molécules exécutent des mouvements de translation dans le plan de la surface du support : ce qui explique l'existence d'une pression superficielle. En outre leur axe doit osciller, et les molécules posséder des mouvements de rotation autour de cet axe.

De ce double point de vue, on peut assimiler les molécules des films aux molécules d'un gaz. Mais l'examen de la courbe expérimentale considérée entre le début de la saturation et le point M (fig. 17) où la courbe commence à devenir asymptotique à l'axe des abscisses, montre bien, au premier coup d'œil, que le phénomène ne peut être régi par la simple loi des gaz parfaits.

En effet le produit $\frac{pS_M}{T} = K$ calculé pour l'acide oléique sur l'eau (15°) loin d'être une constante prend successivement les valeurs suivantes :

TABLEAU X

p (dynes/cm.)	S (cm ²)	$\frac{pS_M}{T} = K$
30,9	54	14, 1 10^7
23,0	60	11, 7 —
16,4	66	9,48 —
9,0	76	5, 8 —
3,6	90	2,75 —
1,0	102	0,85 —

Au début du palier, K est presque le double de la constante des gaz parfaits ($R = 8,32 \cdot 10^7$ C. G. S.) ; il diminue ensuite constamment pour atteindre en M la valeur $0,85 \times 10^7$ soit $\frac{R}{10}$ environ.

La loi de MARIOTTE tracée avec la valeur R des gaz parfaits coupe la courbe expérimentale en un seul point O (fig. 17).

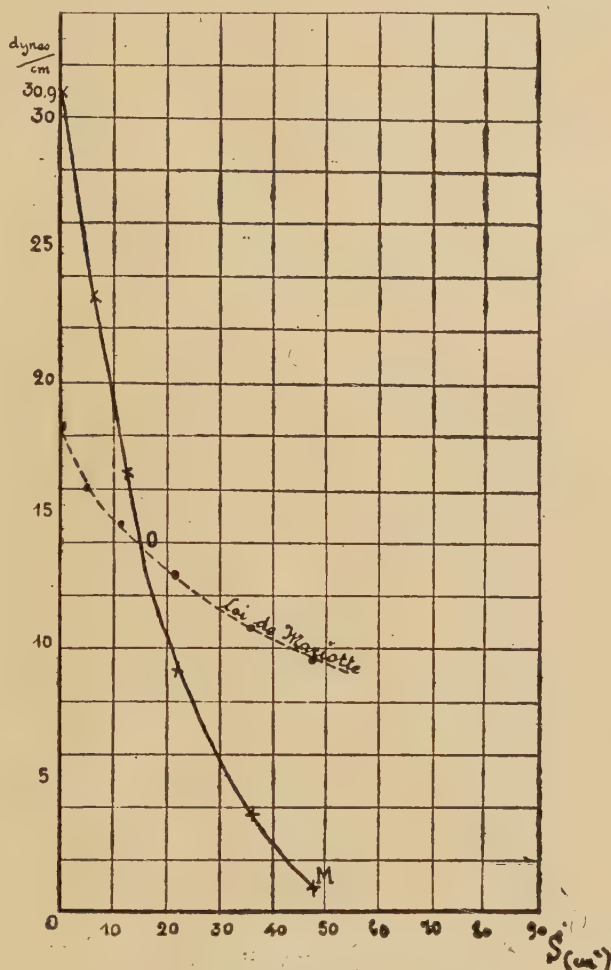


Fig (17)

Pour l'acide myristique le tableau suivant montre que les choses se passent un peu autrement (fig. 18).

A la saturation K est presque égale à R . Il diminue aussi constamment mais la courbe expérimentale reste toujours au-dessous de la courbe de MARIOTTE.

Enfin il prend pour les basses pressions une valeur qui est aussi 20 fois plus petite que la constante des gaz parfaits.

TABLEAU XI

p (dynes/cm.)	S_1 (cm ²)	$\frac{PS}{T} = K$
14,2	45	7,5 10 ⁷
9,0	63	7,1 —
5,1	80	5,2 —
1,1	107	1,8 —
0,25	118	0,35 —

D'autres expérimentateurs avaient été conduits à des résultats analogues. LANGMUIR [7] en faisant intervenir des considérations théoriques basées sur la relation d'adsorption de GIBBS pour les solutions diluées $q = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$ avait été

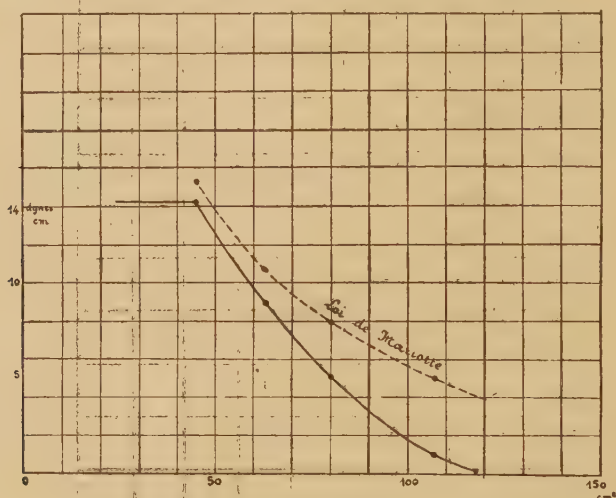


Fig. (18)

amené à appliquer aux films superficiels la relation $FS = RT$, analogue à la loi des gaz parfaits et où F est la pression exercée par le film de surface S . Cette relation appliquée aux vernis de l'acide palmitique (16°) fournissait pour F la valeur 17,5 dynes cm., tandis que la valeur expérimentalement trouvée n'était que de 0,2 dynes/cm.

De même M. A. MARCELIN travaillant sur les solutions superficielles à faible pression de l'acide oélique avait trouvé que dans un intervalle allant de S (S étant la surface occupée par les molécules rassemblées par le souffle) à $5S$ le produit pS était constant mais que la constante K était 20 fois plus petite que la constante ordinaire R .

Ces écarts n'ont rien de surprenant si l'on considère que même les gaz réels où les seules molécules en présence sont celles du gaz ne sont pas régis par la loi des gaz parfaits, sauf dans le cas idéal d'une dilution extrême.

Pour des concentrations plus grandes il faut introduire les volumes moléculaires et les forces d'origine statiques. L'équation d'état de VAN DER WAALS qui tient approximativement compte de ces corrections correspond qualitativement aux faits expérimentaux.

Cependant l'analogie entre les gaz et les films superficiels ne saurait être poussée trop loin. En effet il existe entre les molécules d'un gaz et celles d'un film une différence fondamentale qui est la suivante :

Les molécules d'un gaz peuvent prendre toutes les orientations les unes par rapport aux autres de telle façon que les forces potentielles qui agissent entre elles peuvent changer continuellement de signe. Si l'on suppose que toutes les orientations se reproduisent avec la même fréquence l'énergie potentielle totale devrait être nulle. Mais ceci n'est possible qu'aux températures très élevées. Pour les températures ordinaires, on peut dire, en se basant sur la relation de Boltzmann-Maxwell,

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2} e^{-\frac{E}{kT}}$$

(où $\frac{P_1}{P_2}$ est le rapport des probabilités a priori des états 1 et 2) que les orientations pour lesquelles l'énergie moléculaire est relativement petite sont plus probables : ce qui se traduit par une attraction entre les molécules. D'après DEBYE [21] à

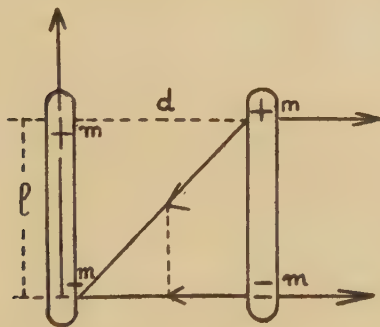


Fig. 19.

ces forces d'attraction dues à l'orientation moléculaire s'ajoutent des forces d'attraction dues à la déformabilité des molécules dans leur champ réciproque.

La possibilité pour les molécules d'un gaz de prendre n'importe quelle orientation les unes par rapport aux autres conduit à une autre conséquence : dans le cas de dipôles permanents ou de dipôles induits une association dipolaire ou bien une polymérisation peut avoir lieu.

Il n'en est plus de même dans le cas des molécules d'un film superficiel :

1) D'abord si l'on considère les forces d'orientation des molécules (forces d'attraction dans le cas de gaz) il est facile de voir que ces forces sont répulsives. En effet, la force agissant entre deux dipôles isolés (fig. 19) abstraction faite des perturbations des autres molécules, a pour valeur ⁽¹⁾ :

$$F_x = 2m^2 \left[\frac{l}{d_2} - \frac{d}{(l^2 + d_2^2)^{3/2}} \right]$$

d'autre part des forces d'attraction doivent aussi prendre naissance du fait de l'effet Delye ;

2) les dipôles étant tous orientés dans le même sens, on ne peut admettre une association dipolaire et expliquer par là la trop petite valeur de K.

On voit qu'il existe des différences essentielles entre les molécules d'un gaz proche de son état de saturation et celles d'un film superficiel. Cette différence est due principalement à l'existence du support.

On peut faire ressortir le rôle joué par le support en se basant sur les données expérimentales suivantes :

1) Une parcelle d'acide myristique placée à 14° C sur l'eau ne donne pas de film spontané ;

2) Elle en donne un si la température du support est de 19-20° C ;

3) Par contre elle donne un film spontané à 14° sur le mercure ;

4) Une molécule d'acide oléique (l'acide myristique n'a pas pu être encore étudié sur le mercure) occupe la même surface, soit 22,3 Å² sur le mercure et sur l'eau, mais exerce une pression double environ dans le premier cas que dans le second.

On peut en déduire :

1) Que l'action du mercure comme support sur l'étalement des films est plus forte que celle de l'eau.

2) Le support ne joue pas simplement le rôle de facteur d'orientation mais influe sur l'énergie des dipôles.

Ceci nous permet donc, en dernière analyse, de représenter les films superficiels comme une nappe de dipôles orientées dans le champ électrique qui existe à la surface du support.

Energie d'un dipôle dans le champ électrique de l'eau. — On peut calculer avec une approximation grossière l'énergie d'un dipôle placé dans le champ du

(1) La parenthèse est positive puisqu'on a $l > 0$ pour les corps dipolaires. Dans le cas des corps purs non polaires il est difficile d'admettre comme le fait Langmuir que les molécules superficielles soient orientées. A moins que le champ où elles se trouvent soit assez fort pour créer des moments induits assez grands.

soutien de la façon suivante : nous admettons que la surface de l'eau est chargée positivement ⁽¹⁾ en accord avec la théorie de M. J. PERRIN [22] sur l'électrisation de contact. Le dipôle attiré se place de telle façon qu'il a son extrémité dans la couche double. Il est perpendiculaire à la surface, c'est-à-dire dans la direction du vecteur électrique, cette position correspondant à l'énergie minima (fig. 20). Le champ dans la couche AB est donnée par la relation

$$H = 4\pi K\sigma$$

où $K = 1$ et σ représente la densité superficielle.

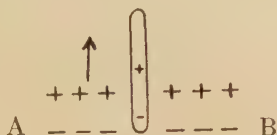


Fig (20)

En prenant $\nu = \frac{6.06 \times 10^{23}}{18}$ pour le nombre de molécules par unité de volume ou a $n = \nu^{2/3} = 5 \times 10^{14}$ ⁽²⁾ environ comme nombre de molécules par unité d'aire, ce qui donne $d = 4 \text{ \AA}$ environ pour la distance entre deux molécules. D'où il vient :

$$H = 4\pi n e = 28 \cdot 10^5 \text{ U.E.S.}$$

L'énergie du dipôle sera dans ce cas, abstraction faite du signe :

$$E = \mu H = e d H = 4,77 \times 10^{-18} \times 28 \times 10^5 = 13 \times 10^{-12} \text{ ergs/mol.}$$

L'énergie due à la déformabilité de la molécule (DEBYE) est en valeur absolue:

$$E_2 = \frac{\alpha}{2} H^2 = \frac{1}{2} 10^{-24} \times (28)^2 \times 10^{10} = 4 \times 10^{-12} \text{ ergs/mol.}$$

où α représente la déformabilité et possède les dimensions d'un volume.

L'énergie totale du dipôle sera donc environ :

$$E_1 + E_2 = 17 \times 10^{-12} \text{ ergs/mol.}$$

Energie du dipôle dans le champ électrique du mercure. — Le champ se calcule de la même façon que pour l'eau. On a d'abord

$$\nu = \frac{6.06 \times 10^{23} \times 13.6}{200.6} \quad \text{et} \quad n = \nu^{2/3} = 12 \times 10^{14}$$

⁽¹⁾ L'expérience montre que la solubilité d'un film est plus grande sur l'eau distillée que sur l'eau acidulée (HCL N/20).

⁽²⁾ Faisons remarquer que le nombre de molécules d'acide oléique adsorbées par unité d'aire est de $4,5 \times 10^{14}$ et celui des molécules d'acide myristique $3,7 \times 10^{14}$ pour la même surface.

pour le nombre n d'ions de mercure par unité de surface ; la distance entre deux atomes est de $3 \text{ \AA}$ d'où ⁽¹⁾ :

$$\begin{aligned} H &= 67 \cdot 10^5 \quad \text{U. E. S.} \\ E_1 &= 32 \times 10^{-12} \text{ ergs/mol.} \\ E_2 &= 22 \times 10^{-12} \text{ ergs/mol.} \end{aligned}$$

et finalement l'énergie d'un dipôle à la surface du mercure

$$E_1 + E_2 = 54 \times 10^{-12} \text{ ergs/mol.}$$

On voit que l'énergie du dipôle sur le mercure est supérieure à celle qu'il possède sur l'eau (environ le double) : ce qui peut expliquer la valeur relativement supérieure de la pression de saturation de l'acide oélique sur le mercure.

Energie totale du film. — On peut admettre que l'énergie totale du film est égale au produit de l'énergie d'un dipôle par le nombre de ces dipôles, soit nE , diminué du travail nécessaire pour vaincre les forces de répulsion à partir d'un point où les distances intermoléculaires sont grandes jusqu'à la saturation.

Une autre partie de l'énergie totale est employée pour briser les forces de cohésion. La valeur de cette dernière est approximativement donnée par la chaleur latente de vaporisation ou de sublimation.

Prenons le cas de l'acide myristique sur l'eau à 20° on a : d'une part

$$nE = 2.6 \times 10^{21} \times 17 \times 10^{-12} = 4500 \times 10^7 \text{ ergs/gr.}$$

n étant le nombre de molécules contenues dans un gramme d'acide myristique étendu sous forme de film saturé.

D'autre part, le rapport des surfaces d'après la figure 10 étant de $\frac{S_2}{S_1} = 3$ et en admettant que la relation suivante puisse être applicable, on a :

$$\int_{S_1}^{S_2} p ds = RT \log \frac{S_2}{S_1} = 1160 \times 10^7 \text{ ergs/gr.}$$

et

$$L = 47 \times 4.18 \times 10^7 = 200 \times 10^7 \text{ ergs/gr. } ^{(2)}$$

ce qui donne comme dépense d'énergie

$$(1160 + 200) \times 10^7 = 1400 \times 10^7 \text{ ergs/gr.}$$

soit le tiers de l'énergie totale environ.

La dépense d'énergie doit être nécessairement inférieure à l'énergie totale afin que le film puisse se former, mais elle ne doit sûrement pas être dans le

⁽¹⁾ Nous prenons une charge pour chaque ion de mercure dans l'incertitude où l'on se trouve sur l'état du mercure liquide.

⁽²⁾ L est la chaleur de fusion ; l'erreur qu'on fait n'est pas grande comparée à l'énergie totale.

rapport de 1 à 3. L'erreur évidente provient de l'emploi de la relation $RT \log \frac{S_1}{S_2}$; le travail dépensé contre les forces intérieures étant manifestement supérieur à celui indiqué par cette relation.

Nous sommes cependant obligés de l'employer puisque la loi des forces intérieures n'est pas encore connue.

Les autres corps étudiés sur l'eau conduisent à des chiffres de même ordre de grandeur.

Ainsi dans le cas de l'acide oléique nous avons pour l'énergie totale :

$$nE = 2,15 \times 10^{21} \times 17 \times 10^{-12} = 3650 \times 10^7 \text{ ergs/gr.}$$

L'acide oléique étant liquide; on peut calculer la chaleur latente de vaporisation à partir de la règle de TROUTON

$$\frac{ML}{T} = 21 \quad \text{où} \quad M = 282,2 \quad \text{et} \quad T = 233 + 273 = 506.$$

On en tire $L \approx 40 \text{ cal.}$ On a finalement :

$$L = 167 \times 10^7 \text{ ergs/gr.}$$

et

$$RT \log \frac{S_2}{S_1} = RT \log 2 = 722 \times 10^7 \text{ ergs/gr.}$$

Là dépense d'énergie sera donc d'environ $890 \times 10^7 \text{ ergs/gr.}$ soit le quart de l'énergie totale.

Dans le cas des films sur le mercure les expériences ne sont pas encore assez avancées pour permettre des calculs semblables. Nous croyons pouvoir tirer de plus amples connaissances sur les forces intermoléculaires en étudiant de plus près les films superficiels sur le mercure.

CONCLUSIONS

1. Les conditions de stabilité des divers films étudiés ont été déterminées.
 2. Les films d'acide oléique, d'acide myristique et d'alcool cétylique confirment l'hypothèse de M. A. MARCELIN sur la juxtaposition moléculaire au début du palier et les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les données spectrographiques aux rayons X.
 3. Les vernis se ramènent aux films spontanés par élévation de température et confirment également l'hypothèse mentionnée.
 4. Il a été établi un appareillage permettant d'étudier les films sur le mercure à l'abri de l'air (azote).
 5. Les films de l'acide oléique sur le mercure confirment la juxtaposition moléculaire lors de la saturation. La pression de saturation est environ le double de celle trouvée sur l'eau (59,5 dyne/cm.).
 6. L'isotherme de l'acide oléique sur le mercure a pu être tracée jusqu'à 15 dynes/cm. environ.
 7. On a tenté d'interpréter le phénomène des films superficiels en les considérant comme des dipôles orientés dans le champ électrique du support.
-

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. A. MARCELIN, *Annales de Phys.*, 10^e série, t. **4**, 459 (1925).
 2. N. K. ADAM, *Proc. Roy. Society*, **99**, 336 (1921) ; **101**, 452 (1922) ; **101**, 516 (1922).
 3. J. GUASTALLA, *C. R. Ac. Sc.*, t. **189**, 241 (1929).
 4. FAHIR E., *C. R. Ac. Sc.*, t. **188**, 1284 (1929).
 5. RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. **48** (1899).
 6. H. DEVAUX, *Rev. gén. des Sc.*, n^o 4, 143 (1913).
 7. I. LANGMUIR, *J. americ. chem. Society*, **39**, 1868 (1917).
 8. J. PERRIN, *Ann. de Phys.*, 9^e série, t. **10**, 160 (1918).
 9. WELLS, *Ann. de Phys.*, t. **16**, 108 (1921).
 10. DE BROGLIE et FRIEDEL, *C. R. Ac. Sc.*, **176**, 738 (1923).
 11. MÜLLER, *Rapport de W. H. Bragg* (2^e Cong. de chimie), 21-41 (1927).
 12. FAHIR E., *C. R. Ac. Sc.*, t. **188**, 1667 (1929).
 13. BECKER et JANCKE, *Zeit. phys. Chemie*, **99**, 242 (1921).
 14. TRILLAT, *Ann. de Phys.*, t. **6**, 10^e série, 61 (1926).
 15. LABROUSTE, *Thèse*, Paris (1920).
 16. A. MARCELIN, *C. R. Ac. Sc.*, t. **189**, 236 (1929).
 17. FAHIR E., *C. R. Ac. Sc.*, t. **189**, 239 (1929).
 18. HARDY et DOUBLEDAY, *Proc. Roy. Soc.*, **100**, 550 (1922) ; **101**, 487 (1923).
 19. H. DEVAUX, *Procès-verbaux des séances de la Soc. Sc. Phys. et Nat. de Bordeaux* (1926-1927).
 20. FAHIR E., *C. R. Ac. Sc.*, t. **190**, 176 (1930).
 21. DEBYE, *Phys. Zeits.*, **21**, 178 (1920).
 22. J. PERRIN, *Journ. de Chimie-Phys.*, 635 (1904).
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ADSORPTION DES GAZ PAR LES SOLIDES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Juin 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 10-7-1930.

